

524,838

Rec'd PCT/PTO 17 FEB 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018575 A1

(51) 国際特許分類: C09D 133/06, 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010648

(22) 国際出願日: 2003年8月22日 (22.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-241609 2002年8月22日 (22.08.2002) JP
特願2002-268434 2002年9月13日 (13.09.2002) JP
特願2002-368322
2002年12月19日 (19.12.2002) JP

(NODA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 時光亨 (TOKIMITSU, Toru) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区 八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区 港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田 哲也

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRIMER COMPOSITION FOR COATING

(54) 発明の名称: 塗料用プライマー組成物

(57) Abstract: A primer composition for a coating which comprises a polymer (A) comprising a (meth)acrylate monomer unit (a) having an acryloyloxy group or a methacryloyloxy group bonded to a secondary carbon atom or a tertiary carbon atom. The primer composition is free of a chlorine-containing compound and is excellent in the adhesion to a substrate comprising a polyolefin resin, an acrylic resin or the like.

(57) 要約: アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)単位を少なくとも有する重合体(A)を含有すると、含塩素化合物を使用することなく、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂等からなる基材に対する密着性に優れる。

WO 2004/018575 A1

1

明細書

塗料用プライマー組成物

技術分野

本発明は、主にポリオレフィン系樹脂やアクリル系樹脂からなる基材に塗装を行う際に、塗料の下地として用いられる塗料用プライマー組成物に関するものである。

背景技術

オレフィン系単量体の重合体であるポリオレフィン系樹脂は、機械的性質や耐薬品性に優れる上に、低コストで成形加工が容易であることから、多種の用途に幅広く利用されている。さらに、ポリオレフィン系樹脂は、リサイクル性にも優れることから、近年の地球環境問題を背景としてその用途はさらに拡大しつつある。

しかしながら、ポリオレフィン系樹脂は非極性であることから、ポリオレフィン系樹脂成形物表面への塗装や接着が困難であることが知られている。よって、ポリオレフィン系樹脂成形物表面に塗装や接着を行う場合には、該樹脂成形物の表面にプラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理、クロム酸処理などの表面処理を施して、その表面を活性化させて、その付着性を改良する方法が一般に採用されている。

しかしながら、このような表面処理を行うことは、その付加的な処理のため、塗装工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴う。また、成形物の形や大きさ、樹脂中に含まれる顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラつきが生じやすいという不都合を有していた。

前述した表面処理を行わずポリオレフィン系樹脂に塗装する方法としては、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンをプライマー（塗装の下側の層）として用い、トップコート（塗装の上側の層）としてアクリル系樹脂などを使用する方法も知られている。例えば、ポリオレフィン系樹

脂へ密着性良好な塗料として特公昭 63-24628 号公報（特開昭 58-176207 号公報）には、塩素化ポリオレフィンとアクリル系共重合体との重量比が 10 : 90 ~ 90 : 10 である樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、前述した方法においては含塩素化合物を用いており、昨今の環境問題への関心の高まりから、その使用が回避される傾向にある。そのため、近年では、塩素を含まない塗料用プライマー組成物に対する要求が急速に高まっている。

また、アクリル系樹脂などのポリオレフィン系樹脂以外の樹脂に対しても密着性が良好な塗料用プライマー組成物の提供が求められている。

発明の開示

本発明の目的は、塩素原子を含む化合物を使用することなく、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂などの基材に対する密着性が良好な塗料用プライマー組成物を提供することにある。

本発明の態様は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が 2 級炭素原子または 3 級炭素原子に結合した（メタ）アクリル酸エステル単量体（a）単位を有する重合体（A）を含有する塗料用プライマー組成物である。

図面の簡単な説明

図 1 は、接着剥離試験に使用する接着試験片を示す斜視図である。

図 2 は、接着剥離試験の様子を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における（メタ）アクリル酸エステル単量体（a）は、アクリロイルオキシ基（ $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-$ ）またはメタクリロイルオキシ基（ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ ）が、2 級炭素原子または 3 級炭素原子に結合したものである。ここで、2 級炭素原子または 3 級炭素原子とは、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を除く、水素原子以外の任意の基を 2 つまたは 3 つ有す

る炭素原子であり、これら任意の基は互いに結合して環を形成していてもよいものである。

また、本発明において（メタ）アクリル酸エステルは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを意味する。

本発明の塗料用プライマー組成物は、特定の（メタ）アクリル酸エステル単量体（a）単位を有する重合体（A）を含有する。

[重合体（A）]

重合体（A）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体として、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した（メタ）アクリル酸エステル単量体（a）単位を少なくとも有する重合体である。

アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子に結合した（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を構成する単量体（a）としては、例えば、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘプチル、（メタ）アクリル酸シクロオクチル、（メタ）アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸シクロペンタジエニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル等の環構造、多環構造の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体等が挙げられる。

これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも入手のしやすさ、基材に対する密着性の面から、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル等が好ましい。さらに、得られた重合体（A）の耐熱性及び弾性率が高いことから、（メタ）アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニルが特に好ましい。

また、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を構成する単量体(a)としては、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸t-アミル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ジプロピルメチル、(メタ)アクリル酸トリプロピルメチル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルメチル、(メタ)アクリル酸トリエイソプロピルメチル、(メタ)アクリル酸ジブチルメチル、(メタ)アクリル酸トリブチルメチル、(メタ)アクリル酸ジイソブチルメチル、(メタ)アクリル酸トリエイソブチルメチル、(メタ)アクリル酸ジt-ブチルメチル、(メタ)アクリル酸トリt-ブチルメチル等の分岐状炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体等が挙げられる。

これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの中でも、入手のしやすさ、塗工性の面から(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸t-アミルを用いることが好ましい。(メタ)アクリル酸t-ブチルが特に好ましい。

また、重合体(A)はアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)単位と、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)単位とを含む重合体であってもよい。その場合、その組成比は求める性能によって適宜、任意の割合で共重合して構わないが、密着性の観点からはアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)単位が50質量%以上であることが好ましい。

さらに、前記重合体(A)は、単量体(a)単位の他に、単量体(a)単位とは異なる他の単量体(b)単位とを有する共重合体であってもよい。

かかる重合体は(A)は、前記単量体(a)と、これと共重合可能な他の単量体(b)とを共重合することにより得ることができる。

単量体(b)としては、単量体(a)と異なる単量体であり、単量体(a)と共重合可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸メチル(MA)、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アク

リル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸イソアミル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等の (メタ) アクリル酸エステル類；エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセン等の分岐、直鎖状の鎖状オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン及び2-メチル 1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等の環状オレフィン類；メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ビスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の α , β -不飽和カルボン酸類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-*t*-ブチルマレイミド等のマレイミド類；カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類；ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン等のジエン類；(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の窒素含有単量体；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単量体；スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン等のモノ若しくはポリアルキルスチレン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

この他にも、単量体 (b) としては塗料との密着性、顔料分散性などを付与する目的で、分子内に水酸基を有する単量体も特に好適である。このような単量体としては分子内に水酸基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル

酸 4-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸ポリプロピレングリコール、「プラクセル FM または FA」[ダイセル化学株式会社製製品名；カプロラクトン付加単量体]、「FM-1 または FM-2」[ダイセル化学株式会社製製品名；メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン 1 分子または 2 分子付加物]、「CHDMMA」[日本化成株式会社製；アクリル酸 1, 4-シクロヘキサジメタノール] 等の水酸基含有各種 (メタ) アクリル酸エステル類が挙げられる。

上述した単量体 (b) の中でも、入手のしやすさ、ポリオレフィン系基材に対する密着性、塗料に対する密着性の面から (メタ) アクリル酸エステル類および、分子内に水酸基を有する単量体が好ましく、特に (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、FM-1 または FM-2、CHDMMA が好ましい。

また、単量体 (b) は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

重合体 (A) が単量体 (a) 単位及び単量体 (b) 単位を有する共重合体である場合、重合体 (A) はランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等のいかなる重合構造を有するものであっても良い。但し、得られる塗料用プライマー組成物の塗工性、強度及び形態保持性の観点から、その数平均分子量が 5000~500000 のものが好ましく、10000~300000 のものがより好ましい。

重合体 (A) 中の単量体 (a) 単位の含有量は、基材密着性、機械強度の観点から、30~99 質量%であることが好ましく、30~95 質量%であることがより好ましく、50~95 質量%であることが特に好ましい。単量体 (b) 単位の含有量は 1~70 質量%であることが好ましく、5~70 質量%であることが

より好ましい。5～50質量%であることが特に好ましい。

また、重合体(A)として、単量体(a)を有する重合体を単独で、あるいは2種以上組み合わせた重合体組成物としても用いることができる。例えば、単量体(a)単位を有する重合体(A-1)と(A-1)を構成する単量体(a)単位と種類の異なる単量体(a)単位を有する重合体(A-2)から成る重合体組成物、単量体(a)単位を有する重合体(A-3)と単量体(a)単位と単量体(b)を有する共重合体(A-4)から成る重合体組成物等としても用いることができる。得られる塗料用プライマー組成物の塗工性、強度及び形態保持性の観点から、それらの数平均分子量が5000～500000のものが好ましく、10000～300000のものがより好ましい。

また、全固形分量に対する重合体(A)の配合量は、所望の性能によって適宜決定されるが、基材やトップコートに対する密着性の観点から、30～99質量%であることが好ましい。ここで、全固形分量とは、アクリル系重合体(A)、後述するその他の重合体(B)、および後述するその他の固形成分の合計量のことである。全固形分量に対する重合体(A)の配合量は100質量%、即ち、その他の重合体(B)やその他の固形成分を含まなくてもよい。

重合体(A)の重合方法としては、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等のラジカル重合、アニオン重合、グループトランスファー重合(GTP)、配位アニオン重合等の公知の重合方法を採用することができる。

重合温度については特に制限はなく、例えば、-100～250℃、好ましくは0～200℃の温度で重合を行うことができる。

その他、重合体の分子量を調節するためにメルカプタン類、水素等の連鎖移動剤を添加してもよい。

ラジカル開始剤の存在下で重合を行う場合、ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物を使用することができる。

ラジカル重合開始剤として用いて好適な有機過酸化物の具体例としては、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、o-メチルベンゾイルパーオキシド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-

エチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等が挙げられる。一方、アゾ化合物の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等が挙げられる。これらの中でも、ベンゾイルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等が好ましい。これらラジカル重合開始剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

ラジカル重合開始剤の添加量は、用いる単量体の合計100質量部に対して0.0001~10質量部の範囲内で用いることが好ましい。

[重合体(B)]

また密着性、塗装性能などを改善する目的で、前記重合体(A)に他の重合体(B)を加えた塗料用組成物とすることもできる。

重合体(B)としては、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)とは異なる単量体により構成された重合体であれば特に限定されないが、例えば、ポリスチレン等のポリ芳香族ビニル化合物、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエステル、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。

中でも、重合体(A)との相溶性の点からアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)とは異なる(メタ)アクリル酸エステル単量体(c)単位を有する重合体が好ましい。また、単量体(c)としては、前述の単量体(b)の一部として挙げた(メタ)アクリル酸エステル類を用いることができるが、入手の容易さの観点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸メチル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸グリシジル等が好ましく、

特にメタクリル酸メチルが好ましい。単量体 (c) は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

さらに重合体 (B) は、単量体 (c) 単位と、単量体 (c) 単位とは異なる他の単量体 (d) 単位とを有する共重合体であっても良い。

単量体 (d) としては、単量体 (c) と共重合可能なビニル単量体であれば特に限定されないが、例えば、重合体 (A) を構成する単量体 (b) として先に例示した単量体が挙げられる。中でも、入手の容易さと基材密着性の観点から、スチレン、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が好ましい。単量体 (d) は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

重合体 (B) 中の単量体 (c) 単位及び単量体 (d) 単位の含有量は、求めるプライマー組成物の性能によって適宜決定されるが、基材やトップコートに対する密着性の観点から、単量体 (c) 単位の含有量は 30~100 質量%であることが好ましく、単量体 (d) 単位の含有量は 70~0 質量%であることが好ましい。

さらに、重合体 (B) としては、ポリオレフィン基材への密着性の観点から、ポリオレフィン系樹脂も好適である。

ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超々低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等の結晶性ポリオレフィン；エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレンと炭素数 5~12 の α -オレフィンとからなる共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、ポリブテン、および少なくとも 2 個の芳香族ビニル化合物を主体とするブロックと少なくとも 1 個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを有し、その共役ジエン部分の 80%以上が水素添加された水添共役ジエン系エラストマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重

合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体等の低結晶性、あるいは非晶性ポリオレフィンを挙げることができる。

これらの中でも、溶剤溶解性、密着性の観点から、低結晶性あるいは非晶性ポリオレフィンをを用いることが好ましく、エチレンープロピレン共重合体、プロピレンー１ーブテン共重合体、プロピレンーエチレンー１ーブテン共重合体、少なくとも２個の芳香族ビニル化合物を主体とするブロックと少なくとも１個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを有し、その共役ジエン部分の８０％以上が水素添加された水添共役ジエン系エラストマーがより好ましい。

これらは、単独で、または２種以上組み合わせて用いることができる。

また、全固形分量に対する重合体（Ｂ）の配合量は、所望の性能によって適宜決定されるが、基材やトップコートに対する密着性の観点から、１～７０質量％であることが好ましい。

〔その他の成分〕

本発明の塗料用プライマー組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐放射線剤、熱安定剤等の各種安定剤；無機顔料、有機顔料、染料等の着色剤；カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤、無機充填剤、滑剤、可塑剤、有機過酸化物、中和剤、架橋剤等の他の固形成分や他の非固形成分を配合することもできる。

〔溶剤〕

本発明の塗料用プライマー組成物には、塗工性を良好とするため、上記重合体（Ａ）、（Ｂ）及びその他の成分が可溶な有機溶剤を配合することが好ましい。また、取り扱い性の観点から、有機溶剤を含む本発明の塗料用プライマー組成物中における上記重合体（Ａ）、（Ｂ）及び固形成分の合計濃度は５０質量％以下とすることが好ましい。

なお、本発明の塗料用プライマー組成物は重合体（Ａ）を含む固形成分のみにより構成し、使用前に有機溶剤と混合して塗料を調製することも差し支えない。

用いて好適な有機溶剤としては、重合体および他の成分が溶解すればよく、例えば、トルエン、キシレン、スワゾール＃１０００（丸善石油化学（株）製）、ソルベッツ＃１００（エクソン化学（株）製）、ソルベッツ＃１５０（エクソン

化学（株）製）などのような芳香族系炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類；酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；DBE（デュポン（株）製）などのようなエステル類；*n*-ブタノール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノールなどのようなアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶剤；ミネラルターペン、アイソパーE（エクソン化学（株）製）などのような脂肪族炭化水素類が挙げられる。中でも、作業性の点から芳香族系炭化水素類、脂環式炭化水素類、エステル類が特に好ましい。これらの有機溶剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明の塗料用プライマー組成物は以上のように構成されており、かかる構成を採用することによって、含塩素化合物を使用することなく、溶剤溶解性に優れ、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂等からなる基材に対する密着性（接着性）に優れた塗料用プライマー組成物を提供することができる。本発明の塗料用プライマー組成物は、含塩素化合物を必須としないため、環境に優しい組成物である。

本発明の塗料用プライマー組成物を用いた塗装は、公知慣用の方法で実施される。例えば、本発明の塗料用プライマー組成物あるいは本発明の塗料用プライマー組成物を有機溶剤で希釈した後、乾燥膜厚1～80 μm 程度の範囲となるようにスプレーガン等を用いて基材表面に吹き付け、塗装する方法などが挙げられる。

また、本発明の塗料用プライマー組成物は、従来のプライマー組成物では密着性が良好でなかったポリオレフィン系樹脂からなる成形品の表面への塗料の付着性を改善するのに有効である。ポリオレフィン系樹脂からなる基材としては、例えば、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルー1-ペンテン、ポリスチレン等のポリオレフィン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等のポリオレフィン系樹脂からなる自動車部品用成形品、家電製品用成形品などに好適に用いることができる。

さらに、本発明の塗料用プライマー組成物は、ポリオレフィン系樹脂だけでなく、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂からなる樹脂板、ポリプロピレンと合成ゴムからなる成形品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる自動車用バンパー等の自動車部品用成形品、家電製品用成形品等の基材に対しても好適に用いることができる。

なお、本発明の塗料用プライマー組成物を用いて塗装を施す成形品は、射出成形、圧縮成形、中空成形、押出成形、回転成形など、公知のいずれの成形法によって成形されたものであっても良い。

実施例

次に、本発明に係る合成例、実施例、及び比較例について説明する。

なお、合成例において合成した重合体の組成及び数平均分子量は、以下の方法により評価した。

・重合体の組成

$^1\text{H-NMR}$ (日本電子製、JNM-EX270)により求めた。

・重合体の数平均分子量

GPC (Waters製、GPC150-C)を用い、ポリメタクリル酸メチルをスタンダードとして測定した。

合成例1～26において、重合体(A)を合成した。

(合成例1)

1リットル冷却管付フラスコに、メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル450質量部とトルエン230質量部とを仕込み、窒素バブリングにより雰囲気窒素置換した。次いで2, 2-アゾビスイソブチロニトリル6質量部を加えた後、内温が80℃になるまで昇温させ、同温度で8時間保持し重合を完結させた。得られた重合溶液にトルエン1000質量部を添加して完全に溶解させた後、メタノール20000質量部中に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して精製し、重合体(A-1)を得た。この重合体の数平均分子量は39,000であった。

(合成例2)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 420 質量部とトルエン 210 質量部とを仕込んだ以外は合成例 1 と同様にして、重合体 (A-2) を得た。この重合体の数平均分子量は 12,000 であった。

(合成例 3)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質量部の代わりに、メタクリル酸シクロヘキシル 350 質量部とトルエン 180 質量部とを仕込んだ以外は合成例 1 と同様にして、重合体 (A-3) を得た。この重合体の数平均分子量は 35,000 であった。

(合成例 4)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質量部の代わりに、アクリル酸トリシクロデカニル (日立化成 (株) 製ファンクリル 513A) 276 質量部とトルエン 120 質量部とを仕込み、添加する 2,2-アゾビスイソブチロニトリル量を 3 質量部とした以外は合成例 1 と同様にして、重合体 (A-4) を得た。この重合体の数平均分子量は 12,000 であった。

(合成例 5)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質量部の代わりに、メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とメタクリル酸ラウリルとメタクリル酸ドデシルの混合物 (三菱レイヨン (株) 製アクリエステル SL) 210 質量部とトルエン 270 質量部とを仕込んだ以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-5) を得た。

得られた共重合体 (A-5) の組成は、メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/メタクリル酸ラウリルとメタクリル酸ドデシルの混合物 = 59/41 (質量%) であった。また、数平均分子量は 40,000 であった。

(合成例 6)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とメタクリル酸ラウリルとメタクリル酸ドデシルの混合物 (三菱レイヨン (株) 製アク

リエステル S L) 210 質量部とトルエン 270 質量部とを仕込んだ以外は合成例 1 と同様に、共重合体 (A-6) を得た。

得られた共重合体 (A-6) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/メタクリル酸ラウリルとメタクリル酸ドデシルの混合物 = 64/36 (質量%) であった。また、数平均分子量は 42,000 であった。

(合成例 7)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 100 質量部の代わりに、アクリル酸 3,3,5-トリメチルシクロヘキシル 100 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様に、重合体 (A-7) を得た。この重合体の数平均分子量は 14,000 であった。

(合成例 8)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質量部の代わりに、メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 360 質量部とメタクリル酸メチル (MMA) 40 質量部とトルエン 200 質量部とを仕込んだ以外は合成例 1 と同様に、共重合体 (A-8) を得た。

得られた共重合体 (A-8) の組成は、メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/MMA = 84/16 (質量%) であった。また、数平均分子量は 39,000 であった。

(合成例 9)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 320 質量部とメタクリル酸メチル (MMA) 56 質量部とスチレン (St) 8 質量部とメタクリル酸ドデシル 16 質量部とトルエン 200 質量部とを仕込んだ以外は合成例 1 と同様に、共重合体 (A-9) を得た。

得られた共重合体 (A-9) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/MMA/St/メタクリル酸ドデシル = 80/14/4/2 (質量%) であった。また、数平均分子量は 41,000 であった。

(合成例 10)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部とトルエン 230 質

量部の代わりに、メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル320質量部とメタクリル酸メチル(MMA)56質量部とスチレン(S_t)8質量部とメタクリル酸ドデシル16質量部とトルエン200質量部とを仕込んだ以外は合成例1と同様にして、共重合体(A-10)を得た。

得られた共重合体(A-10)の組成は、メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル/MMA/S_t/メタクリル酸ドデシル=80/14/4/2(質量%)であった。また、数平均分子量は38,000であった。

(合成例11)

メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル450質量部とトルエン230質量部の代わりに、メタクリル酸3,5,5-トリメチルシクロヘキシル420質量部とトルエン210質量部とを仕込んだ以外は合成例1と同様にして、重合体(A-11)を得た。この重合体の数平均分子量は28,000であった。

(合成例12)

メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル450質量部とトルエン230質量部の代わりに、メタクリル酸3,5,5-トリメチルシクロヘキシル450質量部とメタクリル酸ラウリルとメタクリル酸ドデシルの混合物(三菱レイヨン(株)製アクリエステルSL)210質量部とトルエン270質量部とを仕込んだこと以外は合成例1と同様にして、共重合体(A-12)を得た。

得られた共重合体(A-12)の組成は、メタクリル酸3,5,5-トリメチルシクロヘキシル/メタクリル酸ラウリルとメタクリル酸ドデシルの混合物=71/29(質量%)であった。また、数平均分子量は41,000であった。

(合成例13)

メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル450質量部の代わりに、アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル360質量部とメタクリル酸メチル(MMA)90質量部を仕込んだこと以外は合成例1と同様にして、共重合体(A-13)を得た。

得られた共重合体(A-13)の組成は、アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル/MMA=80/20(質量%)であった。また、数平均分子量は35,000であった。

(合成例 14)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 360 質量部とアクリル酸 *n*-ブチル (BA) 90 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-14) を得た。

得られた共重合体 (A-14) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/BA = 80/20 (質量%) であった。また、数平均分子量は 38,000 であった。

(合成例 15)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 360 質量部とスチレン (St) 90 質量部とを仕込んだ以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-15) を得た。

得られた共重合体 (A-15) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/St = 80/20 (質量%) であった。また、数平均分子量は 36,000 であった。

(合成例 16)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 405 質量部とアクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA) 45 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-16) を得た。

得られた共重合体 (A-16) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/HEA = 90/10 (質量%) であった。また、数平均分子量は 21,000 であった。

(合成例 17)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 360 質量部とアクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA) 90 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-17) を得た。

得られた共重合体 (A-17) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘ

キシル/HEA = 81/19 (質量%) であった。また、数平均分子量は 27,000 であった。

(合成例 18)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 405 質量部とアクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA) 40.5 質量部とメタクリル酸 4.5 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-18) を得た。

得られた共重合体 (A-18) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/HEA/メタクリル酸 = 90/9/1 (質量%) であった。また、数平均分子量は 36,000 であった。

(合成例 19)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 405 質量部とアクリル酸 4-ヒドロキシブチル (4HBA) 45 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-19) を得た。

得られた共重合体 (A-19) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/4HBA = 90/10 (質量%) であった。また、数平均分子量は 20,000 であった。

(合成例 20)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 405 質量部とアクリル酸 4-ヒドロキシブチル (4HBA) 40.5 質量部とメタクリル酸 4.5 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体 (A-20) を得た。

得られた共重合体 (A-20) の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/4HBA/メタクリル酸 = 90/9/1 (質量%) であった。また、数平均分子量は 26,000 であった。

(合成例 21)

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 405 質量部とメタクリル酸 2-ヒドロキシ

エチルの ϵ -カプロラクトン 1 分子付加物（ダイセル化学株式会社製；FM-1）45 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体（A-21）を得た。

得られた共重合体（A-21）の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/FM-1=90/10（質量%）であった。また、数平均分子量は 24,000 であった。

（合成例 22）

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 405 質量部とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン 2 分子付加物（ダイセル化学株式会社製；FM-2）45 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体（A-22）を得た。

得られた共重合体（A-22）の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/FM-2=90/10（質量%）であった。また、数平均分子量は 21,000 であった。

（合成例 23）

メタクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 450 質量部の代わりに、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル 405 質量部とアクリル酸 1,4-シクロヘキサジメタノール（日本化成株式会社製；CHDMMA）45 質量部を仕込んだこと以外は合成例 1 と同様にして、共重合体（A-23）を得た。

得られた共重合体（A-23）の組成は、アクリル酸 4-*t*-ブチルシクロヘキシル/CHDMMA=90/10（質量%）であった。また、数平均分子量は 30,000 であった。

（合成例 24）

1 リットル冷却管付フラスコに、メタクリル酸 *t*-ブチル 220 部とトルエン 110 部を加え、窒素バブリングすることにより窒素置換した。ついで 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）0.3 部を加えた後、室温にて 24 時間保持し重合を完結させた。重合溶液にトルエン 1000 部を追加して完全に溶解させた後、メタノール 20000 部に投じ、沈殿物をろ

過して白色固体を得た。この白色固体を、メタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した重合体（A-24）を得た。得られた重合体の数平均分子量は189,000であった。

（合成例25）

1リットル冷却管付フラスコに、メタクリル酸 *t*-ブチル 220部とメタクリル酸ラウリル 210部、トルエン 350部を加え、窒素バブリングすることにより窒素置換した。ついで2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）0.3部を加えた後、室温にて24時間保持し重合を完結させた。重合溶液にトルエン1000部を追加して完全に溶解させた後、メタノール20000部に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体を、メタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体（A-25）を得た。

得られた共重合体（A-25）の組成は、メタクリル酸 *t*-ブチル/メタクリル酸ラウリル=58/42（質量比）であった。また共重合体の数平均分子量は164,000であった。

（合成例26）

1リットル冷却管付フラスコに、アクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル 300部と1-ヘキセン170部、トルエン500部を加え、窒素バブリングすることにより窒素置換した。ついで2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6部を加えた後、昇温を行い、内温80℃にて8時間保持し重合を完結させた。重合溶液にトルエン1000部を追加して完全に溶解させた後、メタノール20000部に投じ、沈殿物をろ過して白色固体を得た。この白色固体を、メタノールで洗浄し、減圧乾燥し、精製した共重合体（A-26）を得た。

得られた共重合体（A-26）の組成はアクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル/1-ヘキセン=84/16（質量比）であった。また共重合体の数平均分子量は14,000であった。

（合成例27）

比較のため、メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル450質量部とトルエン230質量部の代わりに、メタクリル酸ベンジル420質量部とトルエン210質量部とを仕込んだ以外は合成例1と同様にして、重合体（A）とは異なる

重合体（E-1）を得た。この重合体の数平均分子量は48,000であった。

（合成例28）

比較のため、メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル450質量部とトルエン230質量部の代わりに、メタクリル酸イソブチル420質量部とトルエン210質量部とを仕込んだ以外は合成例1と同様にして、重合体（A）とは異なる重合体（E-2）を得た。この重合体の数平均分子量は32,000であった。

（合成例29）

比較のため、メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル450質量部とトルエン230質量部の代わりに、メタクリル酸2-フェニルエチル420質量部とトルエン210質量部とを仕込んだ以外は合成例1と同様にして、重合体（A）とは異なる重合体（E-3）を得た。この重合体の数平均分子量は42,000であった。

なお、表1～表25において、各略号は以下の化合物や混合物を示す。

- ・PMMA：アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製アクリペットVH）
 - ・MMA/S_t/メタクリル酸ドデシル：メタクリル酸メチル/スチレン/メタクリル酸ドデシル＝70/10/20（質量%）の共重合体（数平均分子量 50000）
 - ・PP：ポリプロピレン（日本ポリケム（株）製ノバテックFA3DA）
 - ・EPB：エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体（デグサ・ヒュルスジャパン製、VESTOPLAST792）
 - ・SEBS：スチレン-エチレン・ブチレン-スチレントリブロック共重合体（共役ジエン部分の水添率は98%、水添前のビニル結合量は75%）（旭化成製 タフテックH1221）
 - ・混合溶剤X：トルエン/キシレン/メチルエチルケトン/スーパーゾール1500（新日本石油化学（株）製、C9芳香族炭化水素含有量95質量%）＝30/30/10/30（質量%）の混合溶剤
 - ・混合溶剤Y：酢酸ブチル/シクロヘキサン＝30/70（質量%）の混合溶剤
- <基材密着性評価>

各実施例、比較例において得られた組成物について、以下のようにして基材密着性を評価した。なお、表における「(部)」とは「(質量部)」を意味する。

(実施例 1 ～ 1 2 4)

合成例 1 ～ 2 6 で得た重合体 (A-1) ～ (A-2 6) のうちいずれか、あるいは重合体 (A-1) ～ (A-2 6) と、他の重合体 (B) とを溶剤に溶解して塗料用プライマー組成物を得た。用いた重合体と溶剤の種類、各成分の配合量を表 1 ～ 表 2 2 に示す。

得られた組成物を基材上にスプレー塗工し、室温で 1 5 分間放置後、8 0℃に設定した乾燥機で 3 0 分乾燥させ、膜厚 3 0 μ m になるよう塗膜を形成した。この塗膜を基盤目 (1 mm 間隔、1 0 0 マス) にカットし、J I S K 5 4 0 0 に基づくセロハンテープ (登録商標) 剥離テストによる付着率 (基材に残ったマスの数) により、基材密着性を評価した。

基材としては、三菱レイヨン (株) 製アクリペット V H を用い、射出成形により成形したアクリル樹脂板 (表中および以後、「PMMA 基材」と記載) (平板、3 mm 厚)、及び日本ポリケム (株) 製ノバテック F A 3 D A を用い、射出成形により成形したポリプロピレン樹脂板 (表中および以後「PP 基材」と記載) (平板、3 mm 厚) を用いた。

(比較例 1 ～ 1 5)

合成例 2 7 ～ 2 9 で得た重合体 (E-1) ～ (E-3) のうちのいずれか、あるいは重合体 (E-1) ～ (E-3) のいずれかと重合体 (B) とを溶剤に溶解し、比較用の塗料用プライマー組成物を得た。用いた重合体と溶剤の種類、各成分の配合量および評価結果を表 2 3 に示す。基材への塗工方法および評価方法ならびに基材の種類は前述の実施例と同じ手法で実施した。

(比較例 1 6)

市販のアクリル樹脂 (三菱レイヨン (株) 製アクリペット V H) をトルエンに 5 質量% となるように溶解し、塗料用プライマー組成物を得た。基材への塗工方法および評価方法ならびに基材の種類は前述の実施例と同じ手法で実施した。組成および評価結果を表 2 4 に示す。

(比較例 1 7)

市販のポリプロピレン（日本ポリケム（株）製ノバテックFA3DA）を130℃のキシレンに5質量%となるように溶解し、比較用の塗料用プライマー組成物を得た。基材への塗工方法および評価方法ならびに基材の種類は前述の実施例と同じ手法で実施した。組成および評価結果を表24に示す。

結果を表1～表24に合わせて示す。なお、表には、基材密着性の評価結果として、分母に試験を行ったマスの総数（100）、分子に基材に残ったマスの数を記載してある。

表1～表22に示すように、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した（メタ）アクリル酸エステル単量体（a）単位を有する重合体（A-1）～（A-26）のうち少なくとも一つを配合、またはそれらのいずれかと、重合体（A）とは異なる他の重合体（B）とを配合して塗料用プライマー組成物を調製した実施例1～124では、得られた組成物はいずれもPMMA基材、PP基材の双方に対して良好な基材密着性を示した。

これに対して、表23に示すように、重合体（A）の代わりに重合体（E-1）～（E-3）のうちいずれかを配合して塗料用プライマー組成物を調製した比較例1～15では、得られた組成物はいずれもPMMA基材に対しては良好な基材密着性を示したが、PP基材に対する基材密着性は全く不良であった。

また、表24に示すように、アクリル樹脂をトルエンに溶解し、塗料用プライマー組成物を調製した比較例16では、比較例1～15と同様、PMMA基材に対しては良好な基材密着性を示したが、PP基材に対する基材密着性は全く不良であった。

また、表24に示すように、PPをキシレンに溶解し、塗料用プライマー組成物を調製した比較例17では、PP基材に対しては良好な基材密着性を示したが、PMMA基材に対する基材密着性は全く不良であった。

<接着剥離強度評価試験>

（試験片調整）

合成例1～29で得られた重合体を20質量%になるようトルエンに溶解し、接着強度測定用の溶液を作成した。この溶液をポリプロピレン製基材（日本ポリ

ケム（株）製、ノバテックFA3DA、ISO棒、 $64 \times 12.6 \times 6$ mm)の中央部分に、 20μ l 塗布し、図1のように、ポリプロピレン製基材1同士を十字になるよう重ね合わせた（接着面2のサイズ、 12.6×12.6 mm）。500 gの荷重下、室温で15分間放置後、80℃に設定した乾燥機で30分乾燥させ、ポリプロピレン基材の接着試験片を形成した。

（接着剥離試験）

テンシロンUTM-1-2500（東洋ホールドウイン㈱）を用いて接着強度の測定を行った。具体的には、図2に示すように、接着試験片の上側の基材の両端を固定治具3, 3上に載せ、下側の基材の2箇所を力を加え、その際の接着強度を測定した。剥離速度は2 mm/minに設定した。表25に試験結果を示す。

（接着剥離試験結果）

合成例1～26で得られた重合体（A-1）～（A-26）の接着強度はいずれも294 kPa以上であった。一方、合成例27～29で得られた重合体（E-1）～（E-3）のポリプロピレン製基材への接着強度は約98 kPaであり、非常に低いものであった。

表 1

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例1	(A-1) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例2	(A-1) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例3	(A-1) 14	PMMA 6	トルエン 80	100/100	100/100
実施例4	(A-1) 10	PMMA 10	トルエン 80	100/100	100/100
実施例5	(A-1) 18	PMMA 2	キシレン 80	100/100	100/100
実施例6	(A-1) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例7	(A-1) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例8	(A-1) 14	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 6	トルエン 80	100/100	100/100
実施例9	(A-1) 16	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例10	(A-1) 14	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 4	トルエン 80	100/100

表 2

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例11	(A-2) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例12	(A-2) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例13	(A-2) 14	PMMA 6	トルエン 80	100/100	100/100
実施例14	(A-2) 10	PMMA 10	トルエン 80	100/100	100/100
実施例15	(A-2) 18	PMMA 2	キシレン 80	100/100	100/100
実施例16	(A-2) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例17	(A-2) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例18	(A-2) 14	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 6	トルエン 80	100/100	100/100
実施例19	(A-2) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100
実施例20	(A-2) 14	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 4	トルエン 80	100/100

表 3

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例21	(A-3) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例22	(A-3) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例23	(A-3) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例24	(A-3) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例25	(A-3) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 4

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例26	(A-4) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例27	(A-4) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例28	(A-4) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例29	(A-4) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例30	(A-4) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 5

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例31	(A-5) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例32	(A-5) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例33	(A-5) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例34	(A-5) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例35	(A-5) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 6

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例36	(A-6) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例37	(A-6) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例38	(A-6) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例39	(A-6) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例40	(A-6) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 7

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例41	(A-7) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100

表 8

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例42	(A-8) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例43	(A-8) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例44	(A-8) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例45	(A-8) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例46	(A-8) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 9

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例47	(A-9) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例48	(A-9) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例49	(A-9) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例50	(A-9) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例51	(A-9) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 10

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例52	(A-10) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例53	(A-10) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例54	(A-10) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例55	(A-10) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例56	(A-10) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデ シル 2	トルエン 80	100/100

表 1 1

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例57	(A-11) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例58	(A-11) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例59	(A-11) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例60	(A-11) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例61	(A-11) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 1 2

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例62	(A-12) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例63	(A-12) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例64	(A-12) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例65	(A-12) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例66	(A-12) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 1 3

	組成			基材密着性	
	重合体 (A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例67	(A-13) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例68	(A-14) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例69	(A-15) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100

表 1 4

	組成				基材密着性		
	重合体(A) (部)		重合体(B) (部)		溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例70	(A-16) 20		-		トルエン 80	100／100	100／100
実施例71	(A-16) 18		PMMA 2		トルエン 80	100／100	100／100
実施例72	(A-16) 18		MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2		トルエン 80	100／100	100／100
実施例73	(A-16) 16		PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100／100	100／100
実施例74	(A-16) 16	(A-2) 4	-		混合溶剤 Y 80	100／100	100／100
実施例75	(A-16) 10	(A-2) 10	-		混合溶剤 Y 80	100／100	100／100
実施例76	(A-16) 5	(A-2) 15	-		混合溶剤 Y 80	100／100	100／100
実施例77	(A-16) 8	(A-2) 1	SEBS 1		混合溶剤 Y 90	100／100	100／100
実施例78	(A-16) 9		EPB 1		トルエン 90	100／100	100／100
実施例79	(A-16) 9		PB 1		トルエン 90	100／100	100／100
実施例80	(A-16) 7		SEBS 3		混合溶剤 Y 90	100／100	100／100

表 1 5

	組成			基材密着性	
	重合体(A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例81	(A-17) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例82	(A-17) 18	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例83	(A-17) 16	(A-2) 4	-	混合溶剤Y 80	100/100
実施例84	(A-17) 8	(A-2) 1	SEBS 1	混合溶剤Y 90	100/100
実施例85	(A-17) 7	SEBS 3	混合溶剤Y 90	100/100	100/100

表 1 6

	組成			基材密着性	
	重合体(A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例86	(A-18) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例87	(A-18) 7	SEBS 3	混合溶剤Y 90	100/100	100/100

表 1 7

	組成				基材密着性		
	重合体(A) (部)		重合体(B) (部)		溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例88	(A-19) 20		-		トルエン 80	100／100	100／100
実施例89	(A-19) 18		PMMA 2		トルエン 80	100／100	100／100
実施例90	(A-19) 16		PMMA 2	MMA/St/メタクリ ル酸ドデシル 2	トルエン 80	100／100	100／100
実施例91	(A-19) 16	(A-2) 4	-		トルエン 80	100／100	100／100
実施例92	(A-19) 8	(A-2) 1	SEBS 1		トルエン 90	100／100	100／100
実施例93	(A-19) 7		SEBS 3		混合溶剤 Y 90	100／100	100／100

表 1 8

	組成			基材密着性	
	重合体(A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例94	(A-20) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例95	(A-20) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例96	(A-20) 14	(A-2) 6	-	混合溶剤Y 80	100/100
実施例97	(A-20) 8	(A-2) 1	SEBS 1	混合溶剤Y 90	100/100
実施例98	(A-20) 6	(A-2) 3	SEBS 1	混合溶剤Y 90	100/100
実施例99	(A-20) 8	EPB 2	トルエン 90	100/100	100/100
実施例100	(A-20) 7	SEBS 3	混合溶剤Y 90	100/100	100/100

表 1 9

	組成			基材密着性		
	重合体(A) (部)		重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例101	(A-21) 20		-	トルエン 80	100／100	100／100
実施例102	(A-21) 18		PMMA 2	トルエン 80	100／100	100／100
実施例103	(A-21) 18		MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100／100	100／100
実施例104	(A-21) 16	(A-2) 4	-	混合溶剤Y 80	100／100	100／100
実施例105	(A-21) 7	(A-2) 2	SEBS 1	混合溶剤Y 90	100／100	100／100
実施例106	(A-21) 7		SEBS 3	混合溶剤Y 90	100／100	100／100

表 2 0

	組成			基材密着性	
	重合体(A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例107	(A-22) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例108	(A-22) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例109	(A-22) 18	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例110	(A-22) 16	(A-2) 4	-	混合溶剤Y 80	100/100
実施例111	(A-22) 8	(A-2) 1	SEBS 1	混合溶剤Y 90	100/100
実施例112	(A-22) 7	SEBS 3	混合溶剤Y 90	100/100	100/100

表 2 1

	組成			基材密着性	
	重合体(A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例113	(A-23) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例114	(A-23) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例115	(A-23) 18	MMA/St/メタクリル酸 ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例116	(A-23) 16	(A-2) 4	-	混合溶剤Y 80	100/100
実施例117	(A-23) 7	SEBS 3	混合溶剤Y 90	100/100	100/100

表 2 2

	組成			基材密着性	
	重合体(A) (部)	重合体(B) (部)	溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
実施例118	(A-24) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例119	(A-25) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例120	(A-26) 20	-	トルエン 80	100/100	100/100
実施例121	(A-26) 18	PMMA 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例122	(A-26) 18	PMMA 2	混合溶剤X 80	100/100	100/100
実施例123	(A-26) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100	100/100
実施例124	(A-26) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	100/100

表 2 3

	組成				基材密着性	
	重合体 (E) (部)	重合体(B) (部)		溶剤 (部)	PP基材	PMMA基材
比較例 1	(E-1) 20	—		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 2	(E-1) 18	PMMA 2		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 3	(E-1) 18	PMMA 2		混合溶剤X 80	0/100	100/100
比較例 4	(E-1) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 5	(E-1) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	0/100	100/100
比較例 6	(E-2) 20	—		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 7	(E-2) 18	PMMA 2		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 8	(E-2) 18	PMMA 2		混合溶剤X 80	0/100	100/100
比較例 9	(E-2) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 10	(E-2) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	0/100	100/100
比較例 11	(E-3) 20	—		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 12	(E-3) 18	PMMA 2		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 13	(E-3) 18	PMMA 2		混合溶剤X 80	0/100	100/100
比較例 14	(E-3) 18	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2		トルエン 80	0/100	100/100
比較例 15	(E-3) 16	PMMA 2	MMA/St/メタクリル酸ドデシル 2	トルエン 80	0/100	100/100

表 2 4

	組成		基材密着性	
	重合体(部)	溶剤(部)	PP基材	PMMA基材
比較例16	PMMA* ¹ 5	トルエン 95	0/100	100/100
比較例17	PP* ² 5	キシレン 95	100/100	0/100

* 1 : 三菱レイヨン (株) 製「アクリペットVH」

* 2 : 日本ポリケム (株) 製「ノバテックFA3DA」

表 2 5

共重合体	(共)重合体の組成	接着剥離試験強度 (kPa)
(A-1)	メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル	294
(A-2)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル	1078
(A-3)	メタクリル酸シクロヘキシル	294
(A-4)	アクリル酸トリシクロデカニル	392
(A-5)	メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/アクリエステルSL = 59 /41	294
(A-6)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/アクリエステルSL = 64 /36	294
(A-7)	アクリル酸3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル	392
(A-8)	メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/MMA = 84/16	294
(A-9)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/MMA/St/メタクリル酸ドデ シル = 80/14/4/2	686
(A-10)	メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/MMA/St/メタクリル酸ドデ シル = 80/14/4/2	392
(A-11)	メタクリル酸3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル	294
(A-12)	メタクリル酸3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル/アクリエステルSL = 71/29	294
(A-13)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/MMA = 80/20	392
(A-14)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/BA = 80/20	490
(A-15)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/St = 80/20	490
(A-16)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/HEA = 90/10	686
(A-17)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/HEA = 81/19	588
(A-18)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/HEA/メタクリル酸 = 90/9/1	686
(A-19)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/4HBA = 90/10	686
(A-20)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/4HBA/メタクリル酸 = 9 0/9/1	686
(A-21)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/FM-1 = 90/10	686
(A-22)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/FM-2 = 90/10	784
(A-23)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/CHDMMA = 90/10	882
(A-24)	メタクリル酸tert-ブチル	392
(A-25)	メタクリル酸tert-ブチル/メタクリル酸ラウリル = 58/42	294
(A-26)	アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル/1-ヘキセン = 84/16	294
(E-1)	メタクリル酸ベンジル	98
(E-2)	メタクリル酸イソブチル	98
(E-3)	メタクリル酸2-フェニルエチル	98

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の塗料用プライマー組成物は、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂等からなる基材に対する密着性（接着性）が良好である。また、塩素を含まないので環境にも優しい。

請求の範囲

1. アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が2級炭素原子または3級炭素原子に結合した(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)単位を有する重合体(A)を含有する塗料用プライマー組成物。
2. 前記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)が、脂環式炭化水素基を含むものである請求の範囲第1項に記載の塗料用プライマー組成物。
3. 前記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)がシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル基から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の塗料用プライマー組成物。
4. 前記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)がtert-ブチル基、tert-アミル基から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の塗料用プライマー組成物。
5. 前記重合体(A)が、前記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)単位と、これ以外の他の単量体(b)単位とを有する共重合体である請求の範囲第1項に記載の塗料用プライマー組成物。
6. 更に、重合体(A)とは異なる他の重合体(B)を含有する請求の範囲第1項に記載の塗料用プライマー組成物。
7. 重合体(B)が、ポリオレフィン系樹脂である請求の範囲第6項に記載の塗料用プライマー組成物。

1/1

図1

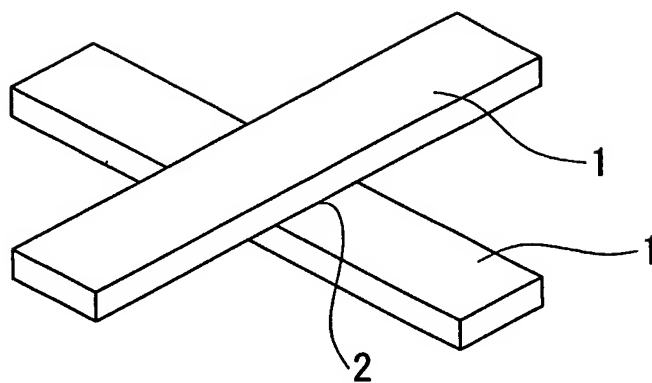
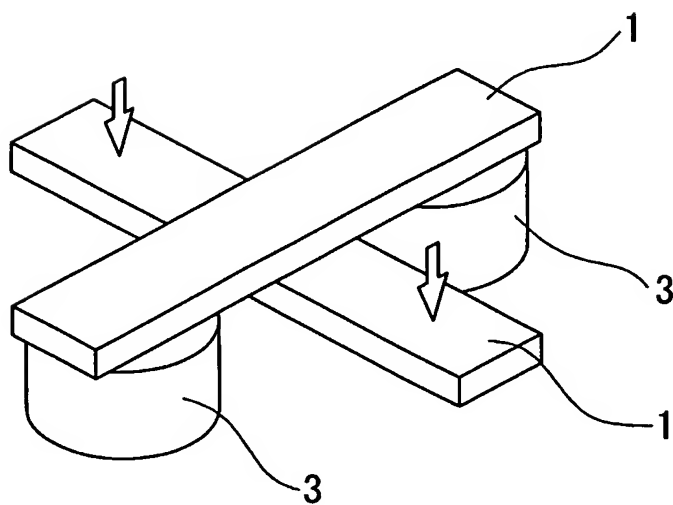


図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09D133/06, C09D5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C09D133/00-133/26, C09D5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-108037 A (Isuzu Motors Ltd.), 22 June, 1984 (22.06.84), Claims; page 2, lower left column, lines 13 to 17 (Family: none)	1, 4-7
X	JP 2000-219844 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 August, 2000 (08.08.00), Claims; Par. Nos. [0001] to [0005], [0010]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 54-60335 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 15 May, 1979 (15.05.79), Claims (Family: none)	1-3, 5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 October, 2003 (03.10.03).		Date of mailing of the international search report 28 October, 2003 (28.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-56463 A (Hoechst Gosei Kabushiki Kaisha), 31 March, 1984 (31.03.84), Claims; page 4, upper left column, lines 13 to 20; examples 1, 3, 5 (Family: none)	1-3, 5-7
X	US 5817370 A (BASF Lacke+Farben, AG.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims & JP 9-505630 A Claims	1-3, 5-7
X	EP 20125 A1 (Rohm and Haas Co.), 10 December, 1980 (10.12.80), Claims & JP 55-161648 A Claims	1-3, 5-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D133/06, C09D5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D133/00-133/26, C09D5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-108037 A(いすゞ自動車株式会社)1984.06.22 特許請求の範囲、第2頁左下欄第13~17行 (ファミリーなし)	1, 4-7
X	JP 2000-219844 A(三菱レイヨン株式会社)2000.08.08 特許請求の範囲、段落0001~0005, 0010、表1 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 54-60335 A(日本原子力研究所)1979.05.15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-56463 A(ヘキスト合成株式会社)1984. 03. 31 特許請求の範囲、第4頁左上欄第13～20行、実施例1, 3, 5 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	US 5817370 A(BASF Lacke+Farben, AG.)1998. 10. 06 特許請求の範囲 & JP 9-505630 A 特許請求の範囲	1-3, 5-7
X	EP 20125 A1(Rohm and Haas Company)1980. 12. 10 特許請求の範囲 & JP 55-161648 A 特許請求の範囲	1-3, 5-7